

**POROUS HOLLOW YARN MEMBRANE OF POLYVINYLIDENE  
FLUORIDERESIN AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP59016503  
Publication date: 1984-01-27  
Inventor(s): UEDA FUMIO; others: 01  
Applicant(s):: TEIJIN KK  
Requested Patent: ☐ JP59016503  
Application Number: JP19820125112 19820720  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01D13/00 ; B01D13/04 ; C08J9/28  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a porous hollow yarn membrane having a specific pore structure and having excellent permeation performance and mechanical strength by bringing a vinylidene fluoride resin soln. into contact with liquid exhibiting a specific surface solidifying time.

**CONSTITUTION:** A polyvinylidene fluoride resin is added to dimethyl sulfoxide and is stirred under heating to 60 deg.C so as to be thoroughly dissolved. Such soln. is discharged from an annular spinning hole, and water-DMFA having nine sec surface solidifying time is used as inside solidifying liquid and water-DMFA mixed liquid having seven sec surface solidifying time is used as outside solidifying liquid, whereby a hollow yarn membrane having 420mu outside diameter and 280mu inside diameter is obtd. The hollow yarn membrane consists of roughly uniform and open cells over the entire section of the membrane and since  $\geq 20\mu\text{m}$  microvoids do not exist therein, the membrane has high mechanical strength and since average 0.05-5 $\mu\text{m}$  pores exist on both inside and outside surface layers, the membrane has an excellent separating characteristic and permeation performance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—16503

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 D 13/00  
13/04  
C 08 J 9/28

識別記号  
CEW  
1 0 1

庁内整理番号  
B 7305—4D  
7438—4F

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月27日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜及びその製造方法

⑮ 特 願 昭57—125112

⑯ 出 願 昭57(1982)7月20日

⑰ 発 明 者 上田文雄

岩国市日の出町2番1号帝人株

式会社生産技術研究所内

⑱ 発 明 者 森興

岩国市日の出町2番1号帝人株  
式会社生産技術研究所内

⑲ 出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑳ 代 理 人 弁理士 前田純博

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜において該中空糸膜の内、外両表面に平均孔径  $0.05 \sim 5 \mu m$  の細孔を有し、該中空糸膜の断面方向には実質的に孔径  $20 \mu m$  以上のマクロポイドを含まずかつ  $25^\circ C$  における純水の透過速度が  $0.001 \sim 2 g/cm^2 \cdot sec \cdot atm$  の範囲にあることを特徴とするポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜。

(2) 該中空糸膜断面が実質的に  $1 \sim 10 \mu m$  の透過した空腔からなる網状構造から形成されている特許請求の範囲第1項記載のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜。

(3) ポリフッ化ビニリデン系樹脂を8炭数以上含有する溶液から製膜するに際し、該樹脂

溶液の表面凝固時間が  $5 \sim 30$  秒である液体で該樹脂溶液を定量的に凝固させ、と接触させることを特徴とするポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、フッ化ビニリデン系樹脂から内外両表面層に平均孔径  $0.05 \mu m \sim 5 \mu m$  の均一な微細孔を有し、透過性能及び機械的強度にすぐれた多孔中空糸膜及びその製造方法に関するものである。

近年、多孔膜は、電子工業用等の超純水の製造、紙パルプ排液等の工業排水処理、製紙工業等の食品工業等における分離精製、血液からの有用成分の分離、除菌用マイクロフィルター等の医療用途等多方面の分離精製技術に多孔中空糸膜が使用されるようになってきた。

このような目的のために従来よりセルローズ・アセテート系、ポリプロピレン系等の多孔中空糸膜が用いられてきたが、透過性能、機械的強度、耐熱、耐溶剤性等において欠点を有する事が指摘されてきた。

かかる観点から、機械的強度、耐熱、耐溶剤性において優れた特性を具備するフッ化ビニリデン系樹脂が注目され、その多孔中空糸膜化が検討されてきた。例えば、特開昭56-56202号公報に示されるように、界面活性剤を含むポリマー溶液を水にて凝固させる方法があるが、このものは内部に20  $\mu\text{m}$  以上のマクロポイドを有するために強度が低く、使用することが困難であつた。

また、水で急速に凝固させるため、外径1mm以下の中空糸膜を得るためには、膜表面の凝固後、実質的な延伸操作が必要であり、表面孔形状の不都合な変形を伴ない、問題があつた。

かかる状況に鑑み、本発明者らは、鋭意研究の結果、フッ化ビニリデン系樹脂溶液の表面凝固時間が5~30秒である液体と接触させて該樹脂溶液を実質的に凝固させることにより表面層に平均孔径0.05~5  $\mu\text{m}$  の細孔を有し、該多孔膜の断面方向に非対称構造を有さず、孔径20  $\mu\text{m}$  以上のマクロポイドを含まないでかつ

25℃に於ける純水の透過速度が0.001~2  $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$  の範囲にある透過性能に優れ、かつ、機械的強度にも優れたフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜が得られることを見出し、本発明に達した。

即ち、本発明はポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜において該中空糸膜の内外両表面層に平均孔径0.05~5  $\mu\text{m}$  の細孔を有し、該多孔膜の断面方向には実質的に20  $\mu\text{m}$  以上のマクロポイドを含まず、かつ25℃に於ける純水の透過速度が0.001~2  $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$  の範囲にある事の特徴とするポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜、及びポリフッ化ビニリデン系樹脂を8重量%以上含有する溶液から製膜するに際し、該樹脂溶液の表面凝固時間が5~30秒である液体と接触させて該樹脂溶液を実質的に凝固させることを特徴とするポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜の製造方法に關するものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜は、その内外両表面層に平均孔径0.05~5  $\mu\text{m}$  の細孔を有している。ここで、平均孔径は電子顕微鏡写真より、孔径分布を求め、これより平均孔径を求めた(上出特二 高分子論文集 Vol. 34 pp. 299~307)。

該多孔中空糸膜は、内外両表面にスキン層を有さず、平均孔径0.05~5  $\mu\text{m}$  の細孔を有する両表面層に就く断面方向では、平均孔径1~10  $\mu\text{m}$  の透過した空腔よりなるため、表面層を通過する液体に対する透過抵抗は小さく、大きな透過速度を与える。

また、該多孔中空糸膜の断面方向には20  $\mu\text{m}$  以上のマクロポイドが存在せず、均一な構造のため、局部的に力がかかることがなく、機械的強度に優れた多孔中空糸膜を得ることができる。

また、本発明における多孔中空糸膜は、純水を25℃において、1気圧の圧力下に透過させた場合の所謂透過速度が0.001~2  $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$  である優れた特性を有する。その他の膜特性で

ある機械的強度、分離性能等を考慮した場合に、該透過速度が0.003~0.2  $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$  であることが好ましく、さらには0.005~0.05  $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$  の範囲が特に好ましい。

次に本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜の製造方法について詳述する。

本発明におけるポリフッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデンホモポリマー、及び例えば、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体等の共重合体、およびこれらの混合物を意味するが、好ましくは、フッ化ビニリデン含有率80モル%以上、更に好ましくは、フッ化ビニリデンホモポリマーが好ましい。該フッ化ビニリデン系重合体の平均分子量としては、10,000以上好ましくは50,000以上のものが好適に用いられる。

また、該ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液の樹脂濃度としては、8重量%以上、好ましくは15~35重量%、特に好ましくは20~30

量が多いが望ましい。

本発明の該ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液に用いられる溶媒としては、 $100^{\circ}\text{C}$ 以下の温度範囲で、該樹脂を、 $10$ 重量%以上溶解させるもので、例えば、 $N$ -メチル- $2$ -ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシド、および、これらの $2$ 種以上の混合物が上げられる。更に好ましくは、 $N$ -メチル- $2$ -ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが好適に用いられる。

また、上記溶媒の他に、 $100^{\circ}\text{C}$ 以下では、該樹脂を $10$ 重量%以上溶解する能力を持たない、例えばプロピレンカーボネート、ジメチルサクシネート、ジエチルサクシネート、テトラエチル尿素、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、エチレングリコール等の非溶媒；該樹脂を溶解する能力は持

$0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔を有さなくなつたり、該中空糸膜の断面方向に孔径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上のマクロポイドが生じて強度が低下するので好ましくない。また表面凝固時間が $30$ 秒を越える液体を用いると、多孔中空糸膜の孔径が大きくなりすぎて強度が低下する。

例えば、凝固液として通常用いられる水を用いた場合には、該表面凝固時間が $1$ 秒以下であつて、第 $3$ 図に示すように表面に細孔のないスキン層が生じ、水の透過速度は著しく小さい。また、第 $4$ 図に示すように断面方向に孔径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上のマクロポイドが存在するため機械的強度はこのようなマクロポイドが存在しない第 $1$ ～ $2$ 図に示す本発明による多孔中空糸膜に比較し小さい。

本発明方法において用いられる凝固液として、水と容易に混和しうる有機液体単独または、それと水との混合物が好適に用いられる。

かかる有機液体としては、炭素数 $1\sim3$ の $1$ 価アルコール、炭素数 $2\sim4$ の $2$ 価アルコール、

たないが、該樹脂の溶媒とは混和する、例えば水、ジオキサン、メタノール、エタノール、シクロヘキサノール、アトラヒドロフラン、グリセリン、ポリエチレングリコール、ホルムアミド等の非溶媒を該樹脂溶液に添加することにより、凝固時のミクロ相分離状態をコントロールすることにより、透過性能等を制御することができる。

本発明に用いられる凝固液としては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を $8$ 重量%以上含有する溶液の表面凝固時間が $5\sim30$ 秒、好ましくは $6\sim20$ 秒である液体ならばいずれでも用いることができる。

但し、本発明におけるポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液の表面凝固時間とは、該樹脂溶液を凝固液に接触せしめてから、該溶液が他の固体の表面と、または、該樹脂溶液どうしを接触させても付着しなくなるまでの時間をいう。

該表面凝固時間が $5$ 秒未満である液体を用いると、多孔中空糸膜の表面にスキン層を生じて

グリセリン、炭素数 $4\sim6$ のニール、分子量 $600$ 以下のポリエチレングリコールおよび前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶媒等が用いられる。

該有機液体として更に好ましくは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、グリセリン、ジオキサン、アトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 $N$ -メチル- $2$ -ピロリドン分子量 $600$ 以下のポリエチレングリコールが用いられる。尚、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 $N$ -メチル- $2$ -ピロリドン等のポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶媒は、水と容易に混和しうる有機液体または、それと水との混合物の状態で用いられ、水との混合比を変えることにより、容易に、また広く、凝固速度を変えられるため好ましく用いられる。このような、該溶媒と水の混合系としては、好ましくは溶媒として、より溶解度の高い、 $N$ -メチル- $2$ -ピロリドン、ジメチルアセトアミド、

展成多が可能らしい。

本発明の該ポリフ化ビニリデン系樹脂溶液に用いられる溶媒としては、100℃以下の融点範囲で、該樹脂を、10重量%以上溶解させるもので、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシド、および、これらの2種以上の混合物が上げられる。更に好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが好適に用いられる。

また、上記溶媒の他に、100℃以下では、該樹脂を10重量%以上溶解する能力を持たない、例えばプロピレンカーボネート、ジメチルサクシネート、ジエチルサクシネート、テトラエチル尿素、ジメチルフタレート、ジエチルアジベート、ジエチルフタレート、エチレングリコール等の非溶媒；該樹脂を溶解する能力は持

たないが、該樹脂の溶媒とは混和する、例えば水、ジオキサン、メタノール、エタノール、シクロヘキサノール、テトラヒドロフラン、グリセリン、ポリエチレングリコール、ホルムアミド等の非溶媒を該樹脂溶液に添加することにより、凝固時のミクロ相分離状態をコントロールすることにより、透過性能等を制御することができる。

本発明に用いられる凝固液としては、ポリフ化ビニリデン系樹脂を8重量%以上含有する溶液の表面凝固時間が5〜30秒、好ましくは6〜20秒である液体ならばいずれでも用いることができる。

但し、本発明におけるポリフ化ビニリデン系樹脂溶液の表面凝固時間とは、該樹脂溶液を凝固液に接触せしめてから、該溶液が他の固体の表面と、または、該樹脂溶液どうしを接触させても付着しなくなるまでの時間をいう。

該表面凝固時間が5秒未満である液体を用いると、多孔中空糸膜の表面にスキャン層を生じて

0.05  $\mu\text{m}$  以上の細孔を有さなくなつたり、該中空糸膜の断面方向に孔径20  $\mu\text{m}$  以上のマクロポイドが生じて強度が低下するので好ましくない。また表面凝固時間が30秒を越える液体を用いると、多孔中空糸膜の孔径が大きくなりすぎて強度が低下する。

例えば、凝固液として通常用いられる水を用いた場合には、該表面凝固時間が1秒以下であつて、第3図に示すように表面に細孔のないスキャン層が生じ、水の透過速度は著しく小さい。また、第4図に示すように断面方向に孔径20  $\mu\text{m}$  以上のマクロポイドが存在するため機械的強度はこのようなマクロポイドが存在しない第1〜2図に示す本発明による多孔中空糸膜に比較し小さい。

本発明方法において用いられる凝固液としては、水と容易に混和しうる有機液体単独または、それと水との混和物が好適に用いられる。

かかる有機液体としては、炭素数1〜3の1価アルコール、炭素数2〜4の2価アルコール、

グリセリン、炭素数4〜6のニール、分子量600以下のポリエチレングリコールおよび前記ポリフ化ビニリデン系樹脂の溶媒等が用いられる。

該有機液体として更に好ましくは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、グリセリン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン分子量600以下のポリエチレングリコールが用いられる。尚、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等のポリフ化ビニリデン系樹脂の溶媒は、その凝固点より低い液体または、該有機液体は、必ず水との混合物の状態で用いられ、水との混合比を変えることにより、容易に、また広く、凝固速度を変えられるため好ましく用いられる。このような、該溶媒と水の混合系としては、好ましくは溶媒として、より溶解度の高い、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、

ジノチルホルムアミドのうち少くとも1種を用いる。

該有機液体を水との混合物で用いる場合の水溶液中の該有機液体の濃度は、50重量%が以上好ましく、更に好ましくは70～95重量%、特に好ましくは75～90重量%のものが好適に用いることができる。凝固浴の温度としては通常5～60℃程度が用いられるが、これに限られるものではない。

以上述べた如き本発明の方法により得られるポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜は第1図に示すごとく膜の断面全体にわたり、平均孔径1～10 $\mu\text{m}$ のはほぼ均一な連通した空胞よりなり、20 $\mu\text{m}$ 以上のマクロポイドが存在しないため、機械的強度が強く、さらに内外両表面膜には、図2に示すように、平均孔径0.05～5 $\mu\text{m}$ の細孔が存在しているため、分離特性に優れ且つ25℃における純水の透過速度が0.001～2 $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$ と非常に優れた透過性能を有する膜を容易に得ることができる。

9秒)を用い、外側凝固液として水18重量%ジノチルホルムアミド82重量%の混合液(表面凝固時間7秒)を用いることにより外径420 $\mu$ 、内径280 $\mu$ の中空糸膜を得た。このものの25℃における純水の透過速度は、 $2.8 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$ であり、内表面の平均孔径は0.8 $\mu\text{m}$ 、外表面の平均孔径は0.7 $\mu\text{m}$ であつた。また、牛血清 $\alpha$ -グロブリン0.1重量%懸濁水溶液(平均粒子径0.16 $\mu\text{m}$ )を用いて透過性能を測定したところ、透過量は520 $\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{mmHg}$ 、排除率は22.3%であつた。

#### 実施例2. 3

内側凝固液、外側凝固液の組成を変えた以外は実施例1とまったく同様にして中空糸膜を得た。この膜の性能を表1に示す。

かくして得られた膜は除菌、蛋白質等の有機物の分離精製等に用いられるメンブラン・フィルターとして、あるいは血漿分離等、血液から特定成分を分離する血液処理膜として用いる事が出来る。

以下実施例を用いて説明を加えるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の排除率(%)は

$$\left(1 - \frac{\text{透過液中濃度}}{\text{原液中濃度}}\right) \times 100$$

により求めた。

#### 実施例1

ポリフッ化ビニリデン樹脂(Penwalt社製 Kynar 301F)660gをジノチルスルホキシド2340gに加え、60℃に加熱攪拌し、完全に溶解させたのち、真空脱泡し原液を調製した。この液を環状紡糸孔より吐出せしめ、中空糸の内側凝固液として水20重量%ジノチルホルムアミド80重量%の混合液(表面凝固時間

表 1

膜の種類	内側凝固液組成(重量%)	外側凝固液組成(重量%)	内径(μm)	外径(μm)	平均孔径(μm)	純水の透過速度 $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$	α-グロブリン透過性能	
							透過量 $\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{mmHg}$	排除率(%)
実施例1	水/DMP 18/82	水/DMP 18/82	280	420	0.7	$2.8 \times 10^{-3}$	21.4	63.8
実施例2	ポリメチレングリコール400	水/DMP 10/90	180	320	1.2	$3.2 \times 10^{-3}$	48.2	30.0

DMP: ジノチルホルムアミド

## 実施例 4 ~ 6

ポリフッ化ビニリデン樹脂 720g を N-メチル-2-ピロリドン 2280g に溶解し、表 2 に示す条件で紡糸を行なった。その膜の性能を表 2 に示す。

## 実施例 7, 8

ポリフッ化ビニリデン樹脂 750g をジメチルアセトアミド 2250g に溶解し、表 2 に示す条件にて紡糸を行なった。その膜の性能を表 2 に示す。

表

2

	内 側 膜 固 液		外 側 膜 固 液		平 均 孔 径		外 径	内 径	純水透過速度	α-グロブリン透過性能	
	組 成 (重量%)	表面膜 時間 (秒)	組 成 (重量%)	表面膜 時間 (秒)	内 面 (μm)	外 面 (μm)				透 過 量 ml/m <sup>2</sup> ·hr·mdlg	排除率 %
実施例 4	水/DMF 20/80	9	水/DMF 23/77	7	1.5	1.2	350	220	$4.2 \times 10^{-3}$	520	18.6
実施例 5	水/ポリエチレングリコール 400 20/80	6	水/DMF 25/75	6	0.3	0.5	450	330	$1.2 \times 10^{-3}$	300	56.8
実施例 6	ポリエチレングリコール 400	12	同 上	6	0.7	0.5	390	290	$1.5 \times 10^{-3}$	340	39.5
実施例 7	水/DMF 25/75	6	水/DMF 25/75	6	0.5	0.5	400	285	$7.0 \times 10^{-3}$	283	34.9
実施例 8	水/DMAC 20/80	8	水/DMAC 20/80	8	0.8	0.7	380	275	$1.5 \times 10^{-3}$	480	25.3

DMF : ジメチルホルムアミド

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

DMAC : ジメチルアセトアミド

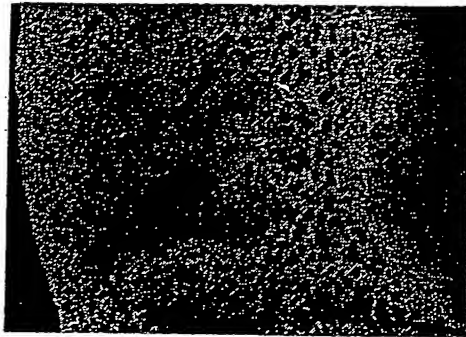
比較例 1

中空糸の内側凝固液として表面凝固時間が1秒以下である水を用いる以外は実施例1と同様にして中空糸膜を得た。この中空糸膜の内側表面には非常に微少な細孔を有するスキン層が形成され、内側の断面方向には20  $\mu$ m以上のマクロポイドが多数存在していた。

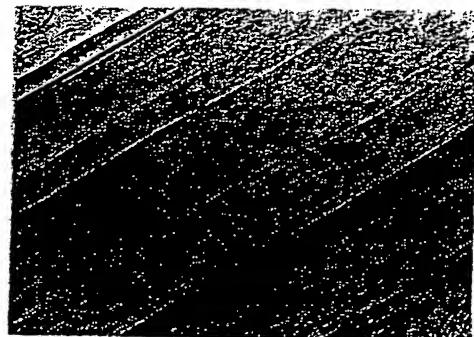
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔中空糸膜の断面走査電子顕微鏡写真(倍率1000倍)を示し、第2図は該多孔中空糸膜の表面走査電子顕微鏡写真(倍率1000倍)を示した図である。

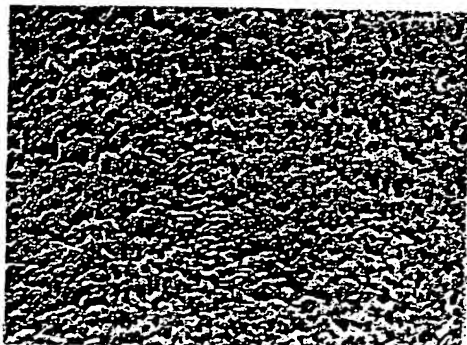
第3図は表面凝固時間が1秒以下である水を内側凝固液として用いた中空糸膜の断面走査電子顕微鏡写真(倍率1000倍)であり、第4図は第3図の内側表面電子顕微鏡写真(倍率1000倍)である。



第1図



第3図



第2図



第4図